

DIARYL ETHENE COMPOUND

Patent Number: JP3261762
Publication date: 1991-11-21
Inventor(s): IRIE MASAHIRO; others: 03
Applicant(s):: KANEBO LTD
Requested Patent: ☐ JP3261762
Application Number: JP19900061745 19900313
Priority Number(s):
IPC Classification: C07D207/33 ; C07D207/34 ; C07D209/10 ; C07D403/08 ; G03C1/73
EC Classification:
Equivalents: JP2746452B2

Abstract

NEW MATERIAL: A fluorine-containing diarylethene derivative expressed by formula I (A and B are formula II or formula III; R<1> and R<4> are H or alkyl; R<2> and R<3> are H, alkyl or cyano; n is 2-5).

EXAMPLE: 1,2-Bis(1,5-dimethyl-2-cyano-4-pyrrolyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentene.

USE: Useful for optical recording material, because the derivative expressed by formula I has photochromic property. The derivative expressed by formula I is colored and decolored in a short time and has good repeated endurance. The derivative expressed by formula I can provide new functional property to light-conditioning material such as sun glass or window, clothing or cosmetic.

PREPARATION: For example, perfluorocycloalkene expressed by formula IV (n is 2-5) is reacted with 3-pyrrolyl or 3-indolyl lithium derivative to provide the compound expressed by formula I.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平3-261762

⑤ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成3年(1991)11月21日
 C 07 D 207/33 7019-4C
 207/34 7019-4C
 209/10 7252-4C
 403/08 8213-4C
 G 03 C 1/73 5 0 3 8910-2H
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ジアリールエテン系化合物

⑯ 特 願 平2-61745

⑰ 出 願 平2(1990)3月13日

⑱ 発 明 者 入 江 正 浩 福岡県春日市春日公園1丁目29番地
 ⑱ 発 明 者 佐 用 浩 一 兵庫県神戸市灘区福住通8丁目2番17号
 ⑱ 発 明 者 角 谷 律 夫 大阪府大阪市都島区友通町2丁目12番21-304号
 ⑱ 発 明 者 堀 川 幸 雄 大阪府松原市柴垣1丁目27番12号
 ⑰ 出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

明 細 書

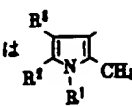
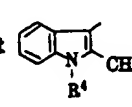
1. 発明の名称

ジアリールエテン系化合物

2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)にて示される含フッ素ジアリールエテン誘導体。



ただし、式中 A, B は  又は 
 を表わし、R¹, R² は水素原子又はアルキル基
 を表わし、R³, R⁴ は水素原子、アルキル基又はシアノ基を表わす。n は 2 ~ 6 の整数を表わす。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ジアリールエテン系化合物に係り、更に詳細には、フォトリソミック性を有し、光配

線材料等に好適なジアリールエテン系化合物に関する。

〔従来の技術〕

近年、記録、記憶材料、複写材料、露光材料、印刷感光体、レーザ用感光体、マスキング材料、光量計あるいは表示材料に利用される光照射により可逆的に色相変化する種々のフォトリソミック性を有する化合物が提案されている。

例えば、それらのフォトリソミック化合物としてベンゾスピロピラン類、ナフトオキサジン類、フルギド類、ジアゾ化合物あるいはジアリールエテン類等の化合物が提案されている。

そして、このようなフォトリソミック化合物を可逆的な露光材料、例えばサングラス、窓ガラス、あるいは装飾品、衣料品、化粧品などに応用するためには次のような性能が要求される。すなわち、(1)短時間での色変化、(2)繰り返し耐久性、(3)種々の色相等である。ところが、前記既存のフォトリソミック化合物は、着消色反応が遅い、特に光を遮断した時の消色が通常数分以上かかる。あるいは

は繰り返し耐久性がない等の欠点があり、前述の必要特性を兼ね備えたフォトクロミック化合物がないのが現状である。

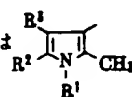
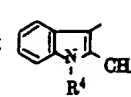
〔発明が解決しようとする課題〕

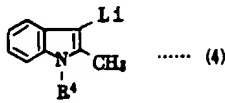
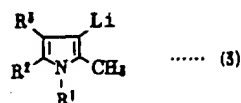
本発明は、このような事情に鑑み、なされたものであって、その目的とするところは、着消色反応が速く、繰り返し耐久性に優れたフォトクロミック性を有する含フッ素ジアリールエテン誘導体を提供するにある。

〔課題を解決するための手段〕

上述の目的は、下記一般式(1)で示されるジアリールエテン系化合物により達成される。

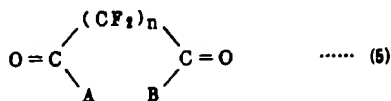


〔ただし、式中 A, B は  または  を表わし、R¹, R⁴ は水素原子又はアルキル基を表わし、R², R³ は水素原子、アルキル基又はシ



(式中、R¹~R⁴ は前記に同じ。)

アリールエテン誘導体を得る方法。あるいは、一般式(5)で示されるジケトン化合物を低原子価タ



(式中、A, B, n は前記に同じ。)

ンを用いて、分子内でカルボニル基同志を還元カップリングする方法、などがある。

本発明のジアリールエテン系化合物は、その一例として1,2-ビス(1,5-ジメチル-2-シアノ-4-ピリル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンについて説明すると、下記(6)式のように紫外光を吸収すると閉環体に変化して青色になる。

〔アノ基を表わす。n は 2~5 の整数を表わす。〕

本発明のジアリールエテン系化合物は、前記一般式(1)で表わされるものであり、R¹, R⁴ は水素原子又はアルキル基であるが、中でも炭素数1~3の低級アルキル基が好ましい。R², R³ は水素原子、アルキル基又はシアノ基であるが、メチル基又はシアノ基が好ましい。n は 2~5 の整数であるが、中でも3又は4の5員環又は6員環が好ましい。

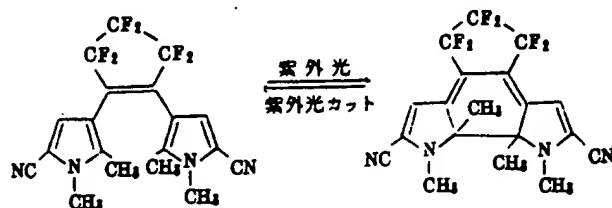
本発明のジアリールエテン系化合物の製造法は、特に限定されないが、例えば次のような方法により得られる。

即ち、下記一般式(2)で示されるパーフルオロシクロアルケンに



(式中、n は 2~5 の整数を表わす。)

一般式(3)又は(4)で示される3-ピリル又は3-インドリルリチウム誘導体を反応させて含フッ素ジ



また、この閉環体は紫外光の照射を中断すると、すみやかに元の開環体に戻り、消色する。

本発明のジアリールエテン系化合物は、着消色の繰り返し耐久性に優れ、着色、消色が極めて短時間に起こる。又、耐候性に優れ、紫外光を長時間照射し続けても安定で、フォトクロミック性を失わない。

本発明のジアリールエテン系化合物は、各種用途に応用するために光学的に透明な樹脂類、例えばポリカーボネイト樹脂、アクリル樹脂、セルロール類、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂、ポリウレタン樹脂などに配合して用

いるのが好ましい。

樹脂類への配合方法としては、混合溶解方法、染色方法、キャストリング法、コーティング法等が適用できる。

(発明の効果)

以上のように、本発明のジアリールエテン系化合物は、極めて短時間で着色し、かつ繰り返し耐久性の良好なフォトクロミック性を有するとともに、これを用いれば、サングラス、窓ガラス等の偏光材料、装飾品、衣料、化粧品等に新たな機能を付与することができる。

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例1

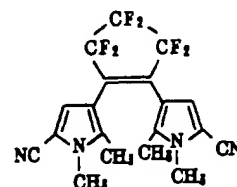
容量50 mlの2つ口フラスコに、2-シアノ-1,5-ジメチル-4-ヨウ化ピロール1.48 g (6 mmol)とジエチルエーテル30 mlを入れ、窒素気流下で-78℃に冷却後、n-ブチルリチウムヘキサン溶液6 mmolを滴下し、10分間攪拌した。次に、パーフルオロシクロペンテン403

上記で合成した化合物をベンゼンに 10^{-3} モル/lになるように溶解して得た淡黄色の透明な溶液を $1 \times 1 \times 1$ cmの石英ガラスセルに入れ、これにガラスフィルター(U-330 HOYA社製)を装着した100 W超高圧水銀灯(オスラム社製)により紫外光を照射したところ、青緑色に着色し、その吸収極大波長640 nmの吸光度は第1図に示すように約30秒で飽和した。次いで、紫外光の照射を止めたところ、約20秒で元の淡黄色の透明な溶液に戻った。この変化は可逆的に繰り返すことができた。

繰り返し耐久性(可逆着色消色サイクル耐性)：

上記で合成した化合物の10 mgをポリメチルメタクリレート100 mgとともにTHF 1 mlに溶解し、これを 1×3 cm角石英ガラス板上にスピンコーティング法により塗布、乾燥した。このフィルムの吸収スペクトルの637 nmにおける吸光度は0.032であった。このフィルムにU-330フィルターを装着した100 W水銀灯により紫外光を30秒間照射した直後の637 nm

μl (3 mmol)を加えて、1時間反応させた後、2時間かけて室温に戻しながら攪拌した。反応終了後、1規定塩酸20 mlを加えた。その後、ジエチルエーテル50 mlで2回抽出し、エーテル層を集め、洗浄、乾燥後、エーテルを留去した。反応生成物をシリカゲルの分取カラムを用いて、分離、精製した結果、下記構造式のジアリールエテン系化合物0.717 g (収率58%)を得た。



分析値：

(1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)
 δ (ppm) 1.80 (s, 6H) 3.64 (s, 6H)
 8.87 (s, 2H)

(2) MS (m/e) 412 (M^+)

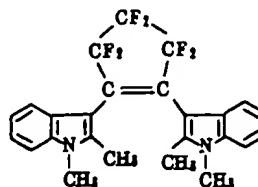
(3) IR $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2219 cm^{-1}

フォトクロミック性：

の吸光度は0.158であった。照射を中断して30秒後の637 nmの吸光度は0.032に戻った。この紫外光の照射を30秒間隔で30秒間を繰り返して行ない、繰り返し耐久性試験を行なった。第2図に示すように200回繰り返した紫外光照射直後の637 nmの吸光度は0.147で、明瞭な青緑色が視認できた。

実施例2

実施例1の2-シアノ-1,5-ジメチル-4-ヨウ化ピロールの代わりに、1,2-ジメチル-3-プロモインドール1.34 g (6 mmol)を用いる以外は、実施例1と同様にして下記構造式のジアリールエテン系化合物0.60 g (収率43%)を得た。



分析値:

(1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.88 (s, 6H) 3.68 (s, 6H)

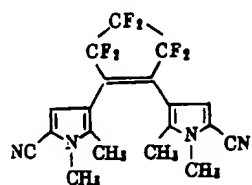
7.25~7.70 (m, 8H)

(2) MS (m/e) 462 (M^+)

実施例1と同様にして紫外光を照射したところ
627 nm に吸収極大を持ち、青緑色に変化した。
又、紫外光の照射を中断したところ、20秒で無
色に戻った。この変化は可逆的で、200回以上
繰り返すことができた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は下記式に示すジアリールエテン系化合
物の紫外光照射による640 nm の吸光度の経時
変化を示す線図である。



出願人 藤紡株式会社

第1図

